

Schema 4. Mechanismus der Transmetallierung mit sechsgliedrigem Übergangszustand.

Stichworte: Aldehyde · Allylierungen · Fluor · Indium

- [1] a) T. Kitazume, T. Yamazaki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1987**, 45, 888; b) K. Mikami, T. Yajima, T. Takasaki, S. Matsukawa, M. Terada, T. Uchimaru, M. Maruta, *Tetrahedron* **1996**, 52, 85, zit. Lit.; c) T. Ido, K. Fukushi, T. Irie in *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry* (Hrsg.: R. Filler, Y. Kobayashi), Kodansha, Tokyo and Elsevier Biomedical, Amsterdam, **1982**; d) S. Smith in *Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds* (Hrsg.: R. E. Banks), Ellis Horwood, Chichester, **1982**; e) M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., Ellis Horwood, Chichester, **1976**; f) J. T. Welch, S. Eswarakrishnan, *Fluorine in Bioorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1990**; g) *Synthesis and Reactivity of Fluorocompounds*, Vol. 3 (Hrsg.: N. Ishikawa), CMC, Tokyo, **1987**; h) G. Resnati, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9385.
- [2] a) D. W. Wiemers, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 832, zit. Lit.; b) T. Kitazume, N. Ishikawa, *ibid.* **1985**, 107, 5186, zit. Lit.
- [3] a) X.-R. Li, T.-P. Loh, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 1535; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1929, zit. Lit.
- [4] Bei der Strukturaufklärung wurde festgestellt, daß bei der Zersetzung des Ozonids von **1** mit Methylsulfid ein kompliziertes Produktgemisch entstand.
- [5] a) E. J. Corey, J. O. Link, R. K. Bakshi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7107; b) T. Konno, T. Yamazaki, T. Kitazume, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1, 199.

(CuI)₃Cu₂TeS₃: Schichten von Cu₂TeS₃ in Kupfer(I)-iodid**

Arno Pfitzner* und Stefan Zimmerer

Die Reaktivität der Kupfer(I)-halogenide gegenüber den Chalkogenen S, Se und Te unterscheidet sich grundlegend von der der entsprechenden Silber- und Goldhalogenide. So sind für Kupferhalogenide bisher nur Verbindungen mit *neutralen* Chalkogeneinheiten, wie schraubenförmigen Ketten $\infty[\text{Te}^0]$ und $\infty[\text{Se}^0]$ oder sechsgliedrigen Selenringen, bekannt. Man kann sie beschreiben als Addukte aus Kupfer(I)-halogenid und neutralen polymeren oder oligomeren Liganden. Typische Zusammensetzungen sind CuClTe, CuClSe₂ und CuISe₃.^[1-3] Mit Ausnahme von AgITe,^[4] das ebenfalls neutrale Te-Ketten enthält, handelt es sich bei den entsprechenden Silber- und Goldverbindungen um gemischte Chalkogenidhalogenide, d. h. die Chalkogenatome tragen in diesen Feststoffen formal eine *negative* Ladung. Es können sowohl zweifach negativ geladene Anionen, z. B. in Ag₅Te₂Cl,^[5] als auch Dianionen, z. B. in AuTe₂Cl,^[6] vorliegen. Bei Untersuchungen zu neuen Addukten von Kupferhalogeniden mit neutralen polymeren Liganden konnten wir geordnete gemischte Chalkogenketten $\infty[\text{SeTe}^0]$ in CuXSeTe (X = Cl, Br, I)^[7] und $\infty[\text{STe}^0]$ in CuXSTe (X = Cl, Br) herstellen.^[8] In CuISe_{1.5}Te_{1.5} erhielten wir bisher unbekannte sechsgliedrige Ringe Se₃Te₃.^[9] Verbindungen der Kupfer(I)-halogenide mit Phosphor enthalten entweder neutrale Polymere, z. B. $\infty[\text{P}^0_{12}]$ in (CuI)₃P₁₂^[10] und $\infty[\text{P}^0_{14}]$ in (CuI)₂P₁₄,^[11] oder Polyanionen, z. B. $\infty[\text{P}^-_{15}]$ in Cu₃P₁₅I₂^[12] oder $\infty[\text{P}^-_{20}]$ in Cu₁₂P₂₀Br₁₀.^[13] Die Kupferhalogenid-Matrix ist also offensichtlich sehr flexibel und paßt sich an eine Vielzahl unterschiedlicher Liganden an.

Beim Versuch, das „fehlende“ CuIStTe herzustellen, erhielten wir das erste Beispiel für ein komplexes Chalkogenid-Ion in einer Kupfer(I)-halogenid-Matrix. Hier berichten wir über Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Untersuchungen an (CuI)₃Cu₂TeS₃. Diese Verbindung kristallisiert in großen, schwarz glänzenden, hexagonalen Platten. Die Struktur konnte durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[14] Darin liegen Schichten des komplexen Thioanions $[\text{TeS}_3]^{2-}$ eingelagert in Schichten aus Iodidionen vor (Abb. 1 links). Thiotellurat(IV)-Ionen wurden bisher nur in einer kleinen Zahl von Feststoffen beobachtet, z. B. in RbCuTeS₃,^[15] BaTeS₃^[16] oder (NH₄)₂TeS₃.^[17] Auch in Mineralien werden sie selten beobachtet.^[18] In (CuI)₃Cu₂TeS₃ sind alle $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten innerhalb einer Schicht parallel ausgerichtet, d. h. die zentralen Telluratome zeigen auf eine Schicht von Iodid-Ionen, während die entsprechenden Schwefelatome auf eine andere Schicht weisen. Als Konsequenz haben die Telluratome in der Titelverbindung keine zusätzlichen Schwefelatome als übernächste Nachbarn, sondern können als isoliert in der Kupferhalogenid-Matrix angesehen werden. Dennoch treten in (CuI)₃Cu₂TeS₃ im Vergleich zu den eingangs erwähnten Feststoffen keine ausgeprägten Unterschiede bzgl. der interatomaren Abstände innerhalb der $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe auf (Abb. 2). Der Mittelwert $\bar{d}(\text{Te-S}) = 2.374 \text{ \AA}$ liegt im Bereich der bisher beobachteten Abstände und ist ca. 0.11 Å kleiner als der Abstand $\bar{d}(\text{Te-S}) = 2.48 \text{ \AA}$ in *neutralen* $\infty[\text{STe}^0]$ -

[*] Dr. A. Pfitzner, Dr. S. Zimmerer

Fachbereich 8 – Anorganische Chemie II der Universität-Gesamthochschule Adolf-Reichwein-Straße 9, D-57068 Siegen
Telefax: Int. + 271/740-2555
E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.d400.de

[**] Wir danken Prof. Deiseroth, Universität Siegen, für seine Unterstützung und Prof. Kanatzidis, Michigan State University, für wertvolle Hinweise. FT-IR-Spektren wurden von R. Stözel, Universität Siegen, gemessen.

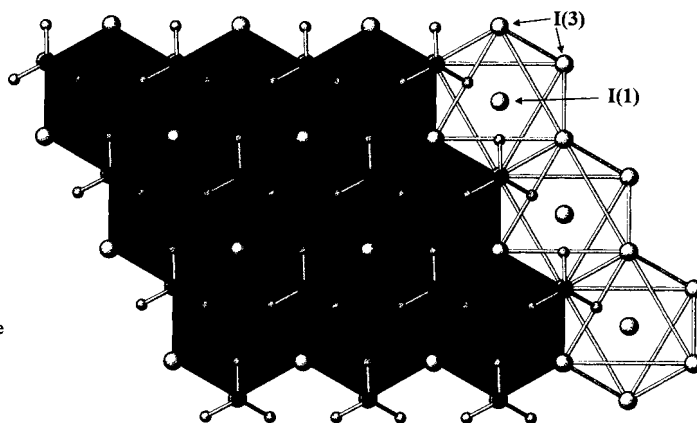
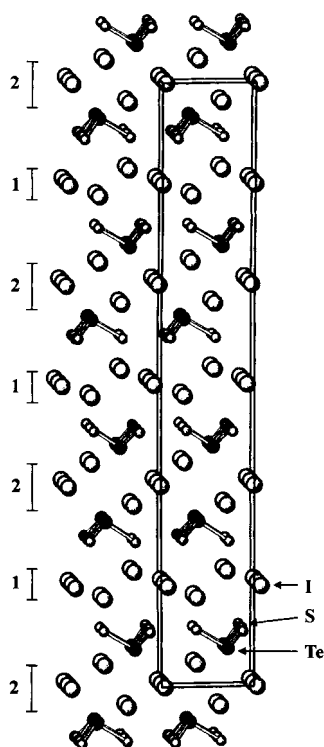


Abb. 1. Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Es ist die Anordnung der Iodid- und $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen gezeigt, Blick parallel $[010]$. Rechts: Die Ziffern am linken Bildrand dienen zur Unterscheidung der Schichten, siehe Text. Orientierung der Iodidschicht 1 und der darüberliegenden $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen, Blick entlang $[001]$.

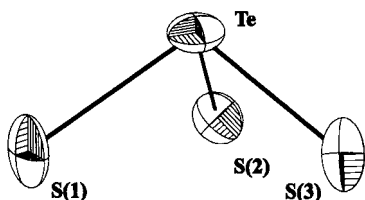


Abb. 2. Struktur des Thiotellurat(IV)-Ions in $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Abstände $[\text{\AA}]$: $d(\text{Te-S}(1)) = 2.376(3)$, $d(\text{Te-S}(2)) = 2.366(3)$ und $d(\text{Te-S}(3)) = 2.381(3)$ und Winkel $[\text{°}]$: $\text{S}(1)\text{-Te-S}(2) = 97.26(11)$, $\text{S}(1)\text{-Te-S}(3) = 94.82(10)$, $\text{S}(2)\text{-Te-S}(3) = 96.81(11)$. Ellipsoide entsprechend einer Wahrscheinlichkeit von 90%.

schwache bei 374 cm^{-1} . Da nur wenig spektroskopische Daten über $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen vorliegen,^[15] ist eine Aussage über eine Variation der Bindungsverhältnisse in diesem komplexen Anion nicht möglich. Die Form des $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ions ist perfekt an die Iodidschichten angepaßt (Abb. 1 rechts). Möglicherweise ist also die Abnahme des Bindungswinkels auch durch Packungseffekte zu erklären.

Wie schon erwähnt, ist die Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ aus Schichten von Iodid- und $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ionen aufgebaut. Aus topologischer Sicht können die Iodidschichten als kantenverknüpfte Iodoiodat(-1)-Oktaeder beschrieben werden, für die sich die Zusammensetzung $[\text{II}_{6/3}]^{3-} = [\text{II}_2]^{3-}$ ergibt. Somit kann man die Iodidschichten als analog zu denen in CdI_2 ansehen. Die zentralen Iodatome $\text{I}(1)$ und $\text{I}(2)$ sind durch $\text{I}(3)$ bzw. $\text{I}(4)$ mit Abständen $d(\text{I-I}) > 4.2\text{ \AA}$ umgeben. Aufgrund der Orientierung der umgebenden Thiotellurat(IV)-Ionen unterscheiden sich die Höhen der beiden Iodidschichten deutlich. Durch umgebende S^{2-} -Ionen – Kupfer wird hier nicht berücksichtigt – scheint Schicht I (um $\text{I}(1)$) auf eine

Ketten.^[8] Im Gegensatz dazu betragen die Bindungswinkel S-Te-S im Mittel 96.35° und sind somit ca. 5° kleiner als in den anderen Beispielen für Thiotellurat(IV)-Ionen sowie in den neutralen $[\text{STeO}]^{3-}$ -Ketten. FT-IR-Spektren zeigen zwei Schwingungen für die $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe, eine starke Bande bei 330 cm^{-1} und eine

schwache bei 374 cm^{-1} . Die einzige vollbesetzte Lage ergibt ein $[\text{CuS}_2\text{I}]$ -Dreieck. Wären alle dreifach koordinierten Kupferpositionen voll besetzt, so ergäbe sich gerade die Zusammensetzung $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$. Betrachtet man ausschließlich diese Positionen, so ergibt sich das in Abbildung 3 links dargestellte Netzwerk sechsgliedriger Ringe, die aus Cu und S oder aus Cu, Te, S und I bestehen. Innerhalb einer Elementarzelle sind drei durch $\text{I}(2)$ separierte Blöcke entlang $[001]$ gestapelt. Da diese Blöcke um 120° gegeneinander gedreht sind, ist die c -Achse mit 38.832 \AA relativ groß. Das Koordinationsmuster am Kupfer unterscheidet sich für die beiden Iodidschichten (Abb. 1 links). So wird Kupfer um Schicht 1 durch zwei Iodatome ($\text{I}(1)$ und $\text{I}(3)$) und ein Schwefelatom dreifach koordiniert, während um Schicht 2 die dreifache Koordination durch zwei Schwefel- und nur ein Iodatom ($\text{I}(4)$) erfolgt. Das zentrale $\text{I}(2)$ aus Schicht 2 ist nicht an dreifach koordiniertes Kupfer gebunden. Diese Tatsache und die bekannte Flexibilität des Kupfers hinsichtlich seiner trigonalen oder tetraedrischen Umgebung^[20] können als Grund für die ausgeprägte Fehlordnung der Kupferatome angesehen werden. So sind eine ganze Reihe von Tetraederlücken teilweise besetzt (Abb. 3 rechts). Die Zusammensetzung dieser Tetraeder und ihre Verknüpfung untereinander ist unterschiedlich für die beiden Iodid-Schichten. Um Schicht 1 bestehen sie aus einem $\text{S}(1)$, einem $\text{I}(1)$ und zwei $\text{I}(3)$. Diese Tetraeder sind über eine gemeinsame Fläche zu trigonalen Bipyramiden verknüpft, in denen Kupfer zwei Positionen teilweise besetzt. Die Bipyramiden sind untereinander über gemeinsame Ecken verknüpft. Um Schicht 2 werden die Tetraederlücken durch zwei S und zwei I ($\text{I}(2)$, $\text{I}(4)$) gebildet. Sie sind über gemeinsame Kanten ($\text{I}(2)$, $\text{S}(2)$) und Ecken verknüpft. Temperaturabhängige Strukturanalysen und thermoanalytische Untersuchungen werden momentan durchgeführt, um so zu klären, ob die Fehlordnung des Kupfers in der Titelverbindung dynamischer Natur ist.

Höhe von 1.63 \AA komprimiert zu sein. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Te^{4+} und I^- führen für Schicht 2 (um $\text{I}(2)$) zu einer Höhe von 2.78 \AA . Es werden jedoch keine direkten Kontakte zwischen Tellur und Iod beobachtet ($d(\text{Te-I}) > 3.7\text{ \AA}$).

Die Kupferatome sind über eine große Zahl von Lücken zwischen den Iodid- und Sulfid-Ionen verteilt. Es resultieren die Polyeder $[\text{CuS}_2\text{I}]$, $[\text{CuSI}_2]$, $[\text{CuS}_2\text{I}_2]$ und $[\text{CuSI}_3]$. Eine ausschließliche Koordination des Kupfers durch Schwefel oder Iod wird nicht beobachtet. Die Abstände liegen im Bereich $2.118 \leq d(\text{Cu-S}) \leq 2.31\text{ \AA}$ und $2.453 \leq d(\text{Cu-I}) \leq 3.10\text{ \AA}$. Sechs tetraedrische und fünf trigonale Lücken werden durch Kupfer besetzt. Anhand der Besetzungsfaktoren zeigt sich eine gewisse Bevorzugung der trigonalen Koordination.

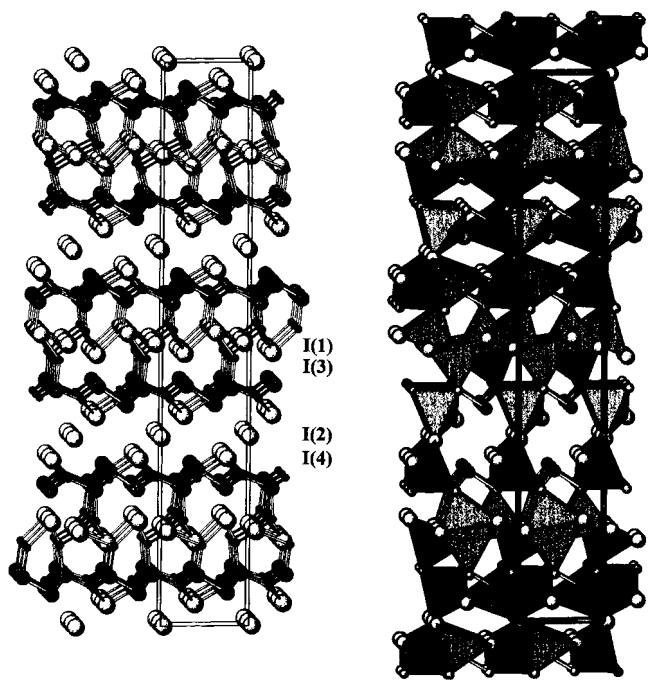


Abb. 3. Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ unter Berücksichtigung nur dreifach koordinierter Kupferatome (links), einzelne Blöcke werden durch I(2)-Atome separiert und nur tetraedrisch koordinierter Kupferatome (rechts), Blick entlang [010]. Es sind Kanäle in der Struktur zu erkennen. Cu: kleine, Te: große dunkle Kugeln, S: dunkelgraue und I: hellgraue Kugeln.

Für I(2) wird eine vierfache, nahezu planare Koordination durch Kupfer im Abstand $d(\text{I}(2)\text{-Cu}) \approx 2.76 \text{ \AA}$ beobachtet. Dadurch resultieren in der Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ Kanäle, in denen man das freie Elektronenpaar der Te^{4+} -Ionen erwarten würde (Abb. 3 rechts).

Aufgrund des ausgeprägt zweidimensionalen Charakters von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ kann man diese Verbindung als Komposit aus dem bisher unbekannten Cu_2TeS_3 und CuI ansehen. Es ist lediglich eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung, $\text{Cu}_{17.6}\text{Te}_8\text{S}_{26}^{[21]} \approx 8 \times \text{Cu}_2\text{TeS}_3$, bekannt. Deren Struktur ist jedoch grundlegend verschieden und eng verwandt mit dem Tetraedrit-Typ.^[22]

Es liegen bereits experimentelle Hinweise für die Existenz ähnlicher Verbindungen $(\text{CuI})_n\text{Cu}_m\text{M}^{(6-m)+}\text{S}_3$ mit M beispielsweise As, Sb, vor. Sollten diese farbigen Materialien ebenfalls azentrisch kristallisieren, so sind interessante physikalische Eigenschaften zu erwarten.

Experimentelles

Phasenreines $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ wurde durch Reaktion stöchiometrischer Mengen CuI, Cu, Te und S ($\text{CuI}:\text{Cu}:\text{Te}:\text{S} = 3:2:1:3$) in evakuierten Quarzampullen erhalten. Nach 7 Tagen hatten sich bei 400°C schwarz glänzende hexagonale Plättchen mit bis zu 3 mm Kantenlänge gebildet. Die Proben wurden durch Röntgen-Pulveruntersuchungen und FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich zu den charakteristischen Schwingungen des $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ions bei $330 (\text{s})$ und $374 (\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ wurde eine sehr breite Bande im Bereich von 125 cm^{-1} beobachtet, die vermutlich Cu-I-Schwingungen zuzuordnen ist. Mit semiquantitativer energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurde die Zusammensetzung ausgewählter Kristalle bestimmt: $\text{Cu}:\text{I}:\text{Te}:\text{S} = 0.40:0.23:0.09:0.28$ (ber.: $0.417:0.250:0.083:0.250$).

Eingegangen am 22. November 1996 [Z 9809]

Stichworte: Chalkogene • Festkörperstrukturen • Kupfer

- [1] W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 175.
- [2] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 243.
- [3] W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1493.
- [4] F. Schnieders, P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 323.
- [5] R. Blachnik, H. Dreisbach, *J. Solid State Chem.* **1985**, 60, 115.
- [6] H. M. Haendler, D. Mootz, A. Rabenau, G. Rosenstein, *J. Solid State Chem.* **1974**, 10, 175.
- [7] A. Pfizner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 969.
- [8] A. Pfizner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 853.
- [9] A. Pfizner, S. Zimmerer, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 203.
- [10] A. Pfizner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1647.
- [11] A. Pfizner, E. Freudenthaler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 199.
- [12] A. Pfizner, E. Freudenthaler, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 59.
- [13] E. Freudenthaler, A. Pfizner, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 103.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$: trigonal, Raumgruppe $P3_121$ (Nr. 152) aus Präzessionsaufnahmen und Strukturverfeinerung, $a = 7.2229(6)$, $c = 38.832(18) \text{ \AA}$, $V = 1754.5(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.237 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung: 8391 Reflexe, 3418 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.091$), Raumtemperatur, ω -Scans, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, Kristallgröße $0.35 \times 0.35 \times 0.1 \text{ mm}^3$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans). Strukturlösung: Direkte Methoden ergaben die Lageparameter von I, Te, und S, Cu-Positionen aus Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerung an F^2 (volle Matrix, SHELXL-93 [19]), 174 verfeinerte Parameter, $R1$ ($I > 2\sigma_I$) = 0.0535, $wR2$ (alle Reflexe) = 0.1170, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -2.47/1.83 \text{ e \AA}^{-3}$. Aufgrund racemischer Verzwilligung des Kristalls konnte die absolute Struktur nicht bestimmt werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406123 angefordert werden.
- [15] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1890.
- [16] P. J. Jumas, M. Ribes, M. Maurin, E. Philippot, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 444.
- [17] H. Gerl, B. Eisenmann, P. Roth, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 135.
- [18] E. Makovicky, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **1989**, 160, 269.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1993**.
- [20] J. K. Burdett, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1758.
- [21] M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorki, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 151.
- [22] A. Pfizner, M. Evain, V. Petricek, *Acta Crystallogr. Sect. B*, im Druck, zit. Lit.

Zwischenstufen in der intramolekularen asymmetrischen Heck-Arylierung von Dihydrofuran**

K. K. (Mimi) Hii, Timothy D. W. Claridge und John M. Brown*

Kürzlich berichteten wir über eine reaktive Alkylpalladium-Zwischenstufe bei der Arylierung von Methylacrylat durch Aryltriflate und deren Beziehung zu vorherigen und nachfolgenden Verbindungen im Katalysezyklus.^[1] Wir wandten uns daraufhin der intermolekularen asymmetrischen Heck-Reaktion zu, um Einblicke in den Mechanismus und den Ursprung der Stereoselektivität zu erhalten.^[2] Die beeindruckendsten Beispiele sind nach wie vor die Arylierung von Dihydrofuran mit den von Hayashi, Ozawa und Mitarbeitern entdeckten Pd-BINAP-

[*] D. J. M. Brown, Dr. K. K. (Mimi) Hii, Dr. T. D. W. Claridge
Dyson Perrins Laboratory
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1865/275642
E-mail: john.brown@dpl.ox.ac.uk

[**] Wir danken dem EPSRC für ein Postdoktorandenstipendium für K. K. H., der Firma Johnson-Matthey für Spenden an Palladiumsalzen, Dr. H. Doucet für Untersuchungen der Enantiomerenreinheit und Dr. H. E. K. Matimba sowie Dr. R. T. Aplin für Elektrospray-MS-Untersuchungen.